日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

25. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 3月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-096180

[ST. 10/C]:

[JP2003-096180]

出 願 人
Applicant(s):

日本ゼオン株式会社

REC'D 2 1 MAY 2004

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 4月30日





【書類名】

特許願

【整理番号】

20031026

【提出日】

平成15年 3月31日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

G02B 1/11

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式

会社内

【氏名】

吉富 靖真

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式

会社内

【氏名】

豊嶋 哲也

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式

会社内

【氏名】

吉原 眞紀

【特許出願人】

【識別番号】

000229117

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

【氏名又は名称】

日本ゼオン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100075351

【弁理士】

【氏名又は名称】

内山 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

046983

【納付金額】

21,000円

ページ: 2/E

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717939

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 偏光板保護フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】

光弾性係数 9.0×10^{-12} P a^{-1} 以下、飽和吸水率 0.05 重量%未満の熱可塑性フィルムの少なくとも片面に、高屈折率層と低屈折率層を交互に積層させた波長 5.50 n mでの反射率が 0.5 %以下の反射防止層を有し、かつ面積 1.00 c m 2 のフィルム面内でランダムに選択した 1.0 点において、波長 λ における反射率 R (λ) を求め、波長 3.80 ~ 7.80 n m の領域で関係式(1)

【数1】

$$S = \sum_{\lambda=380}^{780} \Delta \lambda \cdot R(\lambda) \cdots (1)$$

(なお、関係式(1)は、波長 λ を380 nmから780 nmまで1 nmずつ増やしたときの波長 λ における反射率R(λ)と反射率の測定波長間隔 Δ λ (=1 nm)との積の総和である。)

に従って算出されるSの値の標準偏差が0.3以下であることを特徴とする偏光 板保護フィルム。

【請求項2】

反射防止層が、熱可塑性フィルムのガラス転移温度-130℃より高く、ガラス転移温度未満の表面温度を有する熱伝導部材に熱可塑性フィルムを接触させながら、その少なくとも片面に形成されて得られたものである請求項1記載の偏光板保護フィルム。

【請求項3】

反射防止層が、物理的気相蒸着又は化学的気相蒸着により形成されたものである請求項1又は2記載の偏光板保護フィルム。

【請求項4】

少なくとも1層のハードコート層をさらに有する請求項1、2又は3記載の偏 光板保護フィルム。



ハードコート層が、平均表面粗さ 0.5 μ m以下のものである請求項 4 記載の 偏光板保護フィルム。

【請求項6】

熱可塑性フィルムの反射防止層を有する方の面側の最表面の電気抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega/\Box$ 以下である請求項1ないし5のいずれかに記載の偏光板保護フィルム。

【請求項7】

熱可塑性フィルムが、脂環式構造を有する重合体からなるフィルムである請求 項1ないし6のいずれかに記載の偏光板保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、偏光板保護フィルムに関する。さらに詳しくは、本発明は、フィルム面内で均質な分光反射率を有し、液晶表示装置などの表示装置の視認側表面に設けた場合、輝度分布や色差分布のばらつきを抑制し得る反射防止機能を備えた 偏光板保護フィルムに関するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年、電子ディスプレイデバイスとして、液晶表示装置や有機EL素子などの平面表示装置が脚光を浴びている。液晶表示装置は、CRT(陰極線管)表示装置に比べて、小型でコンパクトであることから、該液晶表示装置を備えた様々な機器が普及してきている。例えばパーソナルコンピュータあるいはビデオカメラ等民生用機器を始めとして各種機器の小型化に対する市場ニーズは高く、具体的には、ラップトップ型コンピュータあるいは液晶モニタ付カメラと呼ばれる小型化された携帯可能な機器が広く普及してきた。これらの機器において、液晶表示装置を具備することは必須となっており、あわせてカラー表示化、高輝度化など高機能高性能化への要求は強い。この液晶表示装置は自己発光型でないため、バックライトやフロントライトなどの光源を必要とする。

この液晶表示装置は、入射した直線偏光を液晶層のもつ電気光学特性で変調し、出射側の偏光板で透過率の強弱や着色の信号として可視化する装置であって、偏光をその表示の原理に用いているため、偏光板は必須の部材である。この偏光板は自然光を直線偏光に変える素子であり、現在、液晶表示装置用の偏光板の多くは、ポリビニルアルコールフィルムからなる基材フィルムに、ヨウ素や二色性染料などの二色性材料を、染色・吸着させ、延伸配向させてなる偏光フィルムの両面あるいは片面に、光学的に透明で、かつ機械的強度を有する保護フィルムを貼り合わせたものが用いられている。そして、この保護フィルムとしては、通常トリアセチルセルロースフィルムが使用される。この液晶表示装置においては、前記偏光板は、液晶層の出射側以外に、通常入射側にも設けられている。

このような液晶表示装置などの表示装置においては、画面に外部から光が入射 し、この光が反射して表示画像を見ずらくすることがあり、この問題を解決する ことが重要な課題となっている。

このような問題を解決するために、これまで種々の表示装置に対して、様々な 反射防止処置や防眩処置がとられている。その一つとして反射防止フィルムを各 種の表示装置に使用することが行われている。

また、前記液晶表示装置用の偏光板においては、映り込み防止のために、偏光板保護フィルム面に反射防止層を設ける加工処理を施すことが試みられている(例えば、特許文献 1 参照)。さらに、この偏光板保護フィルムは、視認側最表面に位置するため、一般に起こりうる衝撃や、日常で存在し得る物質に対する耐久性も要求される。

前記反射防止層の形成は、通常物理的気相蒸着(PVD)や化学的気相蒸着(CVD)などの方法により、高屈折率層と低屈折率層を交互に積層することによって行われている。そして、該偏光板保護フィルムに、前記のような耐久性や、耐汗摩耗性などを付与するために、ハードコート層や防汚層などを設けることも行われている。

【特許文献1】

特開2002-286932号公報

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、発明者らの検討によれば、従来の偏光板保護フィルムを用いて 偏光板を作製し、液晶表示装置に実装した場合に、輝度分布や色差分布にばらつ きが生じたり、画面のゆらぎやちらつき、色むらなどが生じたりすることがわか った。

そこでその原因について検討した結果、従来の偏光板保護フィルムにおいては、トリアセチルセルロースが用いられており、これは吸水率が高いことから、フィルム面内の場所によって蒸着のしやすさにばらつきが生じやすい。その結果、フィルム面内で反射防止層の膜厚が不均一になって、反射率にばらつきがあることがわかった。

また、反射防止層を蒸着する際に、原反フィルムに吸着した水分を除去するために、原反フィルムを何十回も巻きほぐす必要がある。そのため、巻きほぐすときにフィルム面内にミクロな傷が発生したり、巻きほぐす際の温度変化によりフィルムに皺が発生したりすることによっても、反射率にばらつきがあることがわかった。

本発明は、このような事情のもとで、フィルム面内で均質な分光反射率を有し、液晶表示装置などの表示装置の視認側表面に設けた場合、輝度分布や色差分布のばらつきを抑制し得る反射防止機能を備えた偏光板保護フィルムを提供することを目的としてなされたものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の優れた機能を有する偏光板保護フィルムを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、光弾性係数及び吸水率が特定の範囲にある熱可塑性フィルムを用い、その少なくとも片面に反射防止層を形成したものであって、波長380~780 nmの領域における分光反射率の実質的積分値の標準偏差(面積100cm²のフィルム面内でランダムに得た10点の値の標準偏差)がある値以下であるフィルムが、その目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

(1) 光弾性係数 9.0×10^{-12} P a^{-1} 以下、飽和吸水率 0.05 重量%未満の熱可塑性フィルムの少なくとも片面に、高屈折率層と低屈折率層を交互に積層させた波長 550 n m での反射率が 0.5 %以下の反射防止層を有し、かつ面積 100 c m 20 フィルム面内でランダムに選択した 10 点において、波長 λ における反射率 R (λ) を求め、波長 $380 \sim 780$ n m の領域で関係式 (1)

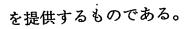
【数2】

$$S = \sum_{\lambda=380}^{780} \Delta \lambda \cdot R(\lambda) \cdot \cdots (1)$$

(なお、関係式(1)は、波長 λ を380 nmから780 nmまで1 nmずつ増やしたときの波長 λ における反射率R(λ)と反射率の測定波長間隔 Δ λ (=1 nm)との積の総和である。)

に従って算出されるSの値の標準偏差が0.3以下であることを特徴とする偏光 板保護フィルム、

- (2) 反射防止層が、熱可塑性フィルムのガラス転移温度-130℃より高く、ガラス転移温度未満の表面温度を有する熱伝導部材に熱可塑性フィルムを接触させながら、その少なくとも片面に形成されて得られたものである第1項記載の偏光板保護フィルム、
- (3) 反射防止層が、物理的気相蒸着又は化学的気相蒸着により形成されたものである第1項又は第2項記載の偏光板保護フィルム、
- (4) 少なくとも1層のハードコート層をさらに有する第1項、第2項又は第3項記載の偏光板保護フィルム、
- (5) ハードコート層が、平均表面粗さ 0.5 μ m以下のものである第 4 項記載の偏光板保護フィルム、
- (6) 熱可塑性フィルムの反射防止層を有する方の面側の最表面の電気抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega / \Box$ 以下である第 1 項ないし第 5 項のいずれかに記載の偏光板保護フィルム、及び
- (7) 熱可塑性フィルムが、脂環式構造を有する重合体からなるフィルムである 第1項ないし第6項のいずれかに記載の偏光板保護フィルム、



[0005]

【発明の実施の形態】

本発明の偏光板保護フィルムにおいて、基材として用いられる熱可塑性フィルムとしては、光弾性係数が 9.0×10^{-12} P a^{-1} 以下で、かつ飽和吸水率が0.05 重量%未満のフィルムが用いられる。ここで、光弾性係数とは、基材に応力をかけた場合の複屈折値の変化率のことである。この光弾性係数が 9.0×10^{-12} P a^{-1} を超えるフィルムではフィルム成形時に光学歪みや複屈折が生じるため、本発明の目的が達せられない。好ましい光弾性係数は 8×10^{-12} P a^{-1} 以下であり、特に 7×10^{-12} P a^{-1} 以下であることが好ましい。また、飽和吸水率が0.05 重量%以上では、形成される反射防止層の膜厚にばらつきが生じ、後述の関係式(1)で算出されるSの標準偏差が0.3 以下になりにくい。好ましい飽和吸水率は0.03 重量%以下である。なお、飽和吸水率は、ASTM D 570 に従い、23 \mathbb{C} で 1 週間浸漬して増加重量で測定することにより求めることができる。

このような熱可塑性フィルムとしては、光弾性係数及び飽和吸水率が前記範囲を満たすと共に、透明性を有し、かつ偏光板における偏光フィルムを保護し得る機能を有する、熱可塑性樹脂からなるフィルムであればよく、特に制限はない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4ーメチルペンテンー1、ポリプテンー1などのポリオレフィン系樹脂;脂環式構造を有する重合体;ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂;ポリカーボネート系樹脂;ポリ塩化ビニル系樹脂;ポリフェニレンサルファイド系樹脂;ポリエーテルスルホン系樹脂;ポリエチレンサルファイド系樹脂;ポリアニレンエーテル系樹脂;スチレン系樹脂;アクリル系樹脂;ポリアミド系樹脂;セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂;などからなるフィルム及びこれらの積層フィルムの中から、適宜選択して用いることができる。これらの中で、光弾性係数、吸水率、透明性、耐熱性、低複屈折値などの点から、脂環式構造を有する重合体からなるフィルムが好適である。

ここで、脂環式構造を有する重合体としては、(1)ノルボルネン系重合体、

(2) 単環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役ジエン系重合体、(4) ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これ らの中でも、透明性や成形性の観点から、ノルボルネン系重合体がより好ましい

[0006]

ノルボルネン系重合体としては、具体的にはノルボルネン系モノマーの開環重合体、ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他モノマーとの開環共重合体、及びそれらの水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他モノマーとの付加型共重合体などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び透明性の観点から、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が最も好ましい。

上記脂環式構造を有する重合体は、例えば特開2002-321302号公報などに開示されている公知の重合体である。

本発明で好適に用いる脂環式構造を有する重合体のガラス転移温度は、好ましくは80℃以上、より好ましくは100~250℃の範囲である。ガラス転移温度がこのような範囲にある脂環式構造を有する重合体からなるフィルムは、高温下での使用における変形や応力が生じることがなく耐久性に優れる。

本発明で好適に用いる脂環式構造を有する重合体の分子量は、溶媒としてシクロヘキサン(重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン)を用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(以下、「GPC」と略す。)で測定したポリイソプレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で、10,000~100,000、好ましくは25,000~80,000、より好ましくは25,000~50,000である。重量平均分子量がこのような範囲にある場合に、フィルムの機械的強度及び成形加工性とが高度にバランスされ好適である。

本発明に用いる脂環式構造を有する重合体の分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は特に制限されないが、通常 $1.0\sim10.0$ 、好ましくは $1.0\sim4.0$ 、より好ましくは $1.2\sim3.5$ の範囲である。

本発明で好適に用いる脂環式構造を有する重合体からなるフィルムは、揮発性 成分の含有量が好ましくは 0.05 重量%以下、特に好ましくは 0.03 重量%以 下である。揮発成分の含有量が前記範囲にあることにより、フィルムの寸法安定性が向上し、ハードコート層を積層する際の積層むらを小さくすることができる。加えて、フィルム全面にわたって均質な反射防止層を形成させることができるので、フィルム全面にわたってむらのない反射防止効果が得ることができる。

揮発性成分は、基材フィルムに微量含まれる分子量200以下の物質であり、 例えば、残留単量体や溶媒などが挙げられる。揮発性成分の含有量は、脂環式構 造を有する重合体に含まれる分子量200以下の物質の合計であり、ガスクロマ トグラフィーにより分析することにより定量することができる。

[0007]

本発明に用いられる熱可塑性樹脂フィルムには、他の配合剤を含んでいてもよい。配合剤としては、格別限定されず、例えば、無機微粒子;酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤等の安定剤;滑剤、可塑剤等の樹脂改質剤;染料や顔料等の着色剤;帯電防止剤等が挙げられる。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合せて用いることができ、その配合量は本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。

本発明に用いる熱可塑性フィルムを成形する方法としては、溶液キャスティング法又は溶融押出成形法が挙げられる。中でも、フィルム中の揮発性成分の含有量や厚さムラを少なくできる点から、溶融押出成形法が好ましい。さらに溶融押出成形法としては、ダイスを用いる方法やインフレーション法などが挙げられるが、生産性や厚さ精度に優れる点でTダイを用いる方法が好ましい。

基材フィルムを成形する方法として、Tダイを用いる方法を採用する場合、Tダイを有する押出機における熱可塑性樹脂の溶融温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度よりも80~180℃高い温度にすることが好ましく、該ガラス転移温度よりも100~150℃高い温度にすることがより好ましい。押出機での溶融温度が過度に低いと熱可塑性樹脂の流動性が不足するおそれがあり、逆に溶融温度が過度に高いと樹脂が劣化する可能性がある。さらに、フィルム化の前に、用いる熱可塑性樹脂を予備乾燥しておくことが好ましい。予備乾燥は、例えば原料をペレットなどの形態にして、熱風乾燥機などで行われる。予備乾燥を行うことにより、押し出す樹脂の発泡を防ぐことができる。

本発明で用いる熱可塑性フィルムは、その表面に設けられる反射防止層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法はプラスチックフィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。また、プライマー処理を施すこともできる。

この熱可塑性フィルムの厚さは、通常 30~300 μ m、好ましくは 40~200 μ mの範囲で選定される。

[0008]

本発明においては、前記熱可塑性フィルムの少なくとも片面に、高屈折率層と低屈折率層を交互に積層させることにより、反射防止層が形成される。ここで、高屈折率層とは屈折率が1.8以上の層をいい、低屈折率層とは屈折率が1.7以下の層のことをいう。高屈折率層を形成する高屈折率物質としては、例えば1TO(錫ドープ酸化インジウム)、酸化タンタル、酸化チタン、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化セリウム、ATO(アンチモンドープ酸化錫)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、低屈折率層を形成する低屈折率物質としては、例えばMgF2、CaF2、SiO2などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、反射防止層の厚さとしては特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常 $0.01\sim1.0~\mu$ m、好ましくは $0.02\sim0.5~\mu$ mの範囲で選定される。

本発明においては、前記反射防止層は、物理的気相蒸着(PVD)又は化学的 気相蒸着(CVD)により形成することができるが、これらの中で、PVDによ り形成する方法がよく用いられる。

このPVDには、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどがある。ここで、真空蒸着においては、 $10^{-2}\sim10^{-5}$ Pa程度の真空中で抵抗加熱

、電子ビーム加熱、レーザ光加熱、アーク放電などの方法で蒸着物質を加熱蒸発させ、熱可塑性フィルム表面に薄膜層を形成させる。また、スパッタリングにおいては、アルゴンなどの不活性ガスが存在する1~10-1Pa程度の真空中で、グロー放電などにより加速されたAr+などの陽イオンをターゲット(蒸着物質)に撃突させて蒸着物質をスパッタ蒸発させ、熱可塑性フィルム表面に薄膜層を形成させる。蒸発の方法としては、DC(直流)スパッタリング、RF(高周波)スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、バイアススパッタリングなどがある。イオンプレーティングは、上記の真空蒸着とスパッタリングとを組み合わせたような蒸着法である。この方法では、1~10-1Pa程度の真空中において、加熱により放出された蒸発原子を、電界中でイオン化と加速を行い、高エネルギー状態で熱可塑性フィルム表面に付着させ、薄膜層を形成させる。

[0009]

次に、前記PVDの中で、スパッタリングにより、反射防止層を形成する方法 について、添付図面に従って説明する。

図1は、スパッタリングにより反射防止層を形成するための装置の1例を示す 模式的平面図である。

図1に示すスパッタリング装置9は、送り出しロール1、ガイドロール3a、3b、3c、3d、成膜ドラム4、蒸着物質5-1、5-2を備えた成膜カソード6-1、6-2、巻取りロール7、真空ポンプ8を備えている。そして、ロール状に巻かれた長尺の被蒸着フィルム2は、送り出しロール1に装填されている。

なお、蒸着物質及び成膜カソードは図ではそれぞれ2つ備えているが、特に制限されない。

まず、装填された被蒸着フィルム2は、送り出しロール1から巻き出された後、複数のガイドロール3a、3bに導かれて、成膜ドラム4に外接し、さらに別のガイドロール3c、3dを経て、巻取りロール7に至るようになっている。成膜ドラム4の周りに蒸着物質5-1、5-2を備えた成膜カソード6-1、6-2が設置されており、スパッタリングで成膜ドラム4に巻回されたフィルム2表面に高屈折率層又は低屈折率層が連続的に成膜される。次いで、反射防止層が積

層された被蒸着フィルム 2 は、反対側のガイドロール 3 c、 3 dに導かれ、巻取りロール 7 により巻き取られる。この操作を繰り返し、高屈折率層と低屈折率層との交互積層膜を得ることができる。このスパッタリングによる成膜の際、スパッタリング装置 9 は、真空ポンプ 8 により常に排気され、図示しないが成膜に必要となる作用ガスや反応性ガスがボンベにより導入される。作用ガスとしては、不活性なガスが挙げられ、具体的にはアルゴンなどの希ガスが用いられる。反応性ガスとしては、通常酸素が挙げられる。

本発明においては、反射防止層は、被蒸着フィルムである熱可塑性フィルムのガラス転移温度-130℃より高く、ガラス転移温度未満、好ましくはガラス転移温度-120℃~ガラス転移温度-50℃の表面温度を有する熱伝導部材(前記図1では成膜ドラム4である。)に熱可塑性フィルムを接触させながら、反射防止層をその少なくとも片面に形成することが望ましい。こうすることにより、熱可塑性フィルムの表面における蒸着層の原子の移動が促進され、蒸着膜の膜厚と屈折率が均一になり、反射率のばらつきを小さくすることができる。

[0010]

このようにして、熱可塑性フィルムの少なくとも片面に波長550 nmでの反射率が0.5%以下の反射防止層が形成される。そしてこの本発明の偏光板保護フィルムは、面積 100 cm^2 のフィルム面内でランダムに選択した10点において、波長 λ における反射率 $R(\lambda)$ を求め、波長 $380\sim780 \text{ nm}$ の領域で関係式(1)

【数3】

$$S = \sum_{\lambda=380}^{780} \Delta \lambda \cdot R(\lambda) \cdots (1)$$

に従って算出されるSの値の標準偏差が0.3以下である。この標準偏差が0.3 よりも大きいと、フィルム面内での分光反射率のばらつきが大きくなり、その結 果、該偏光板保護フィルムを用いて偏光板を作製し、液晶表示装置に実装した場合、輝度分布や色差分布がばらつき、画面のゆらぎやちらつき、色むらなどが生じる。この標準偏差は、好ましくは 0.1以下、より好ましくは 0.05以下である。

本発明の偏光板保護フィルムは、液晶表示装置などの表示装置の視認側最表面に位置するため、少なくとも1層のハードコート層をさらに有することが好ましい。このハードコート層は、通常基材フィルムと反射防止層との間に設けられる。該ハードコート層には、熱硬化型ハードコート剤及び電離放射線硬化型ハードコート剤のいずれも用いることができる。

上記、熱硬化型ハードコート剤としては、特に制限はなく、従来公知のものの中から、適宜選択して用いることができる。この熱硬化型ハードコート剤は、一般に熱硬化性樹脂を基本成分とし、さらに所望により他の樹脂及び硬化剤、さらには溶剤などを含有するものである。前記熱硬化性樹脂としては、例えば炭素一炭素二重結合やグリシジル基を有するアクリレート系重合体、不飽和ポリエステル、イソプレン重合体、ブタジエン重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、他の樹脂は、塗工液の粘度を調節したり、ハードコート層に所望の物性を付与するために用いられるものであり、各種熱可塑性樹脂の中から適宜選択することができる。さらに、硬化剤としては、例えば有機過酸化物、アゾ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリアミン類、酸無水物、イミダゾール類、ルイス酸などの中から、使用する熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜選択される。

[0011]

また、この熱硬化型ハードコート剤には、所望により、ハードコート層の屈折率の調節、曲げ弾性率の向上、体積収縮率の安定化、耐熱性などの向上を図る目的で、例えばシリカ、アルミナ、水和アルミナなどの各種フィラーを添加してもよい。さらに、各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤なども添加することができる。

これらの熱硬化型ハードコート剤の中で、シリコーン系ハードコート剤は、高

い硬度のハードコート層が得られる点で優れている。さらに、シリコーン系ハードコート剤を用いて形成されたハードコート層は、その上に必要に応じて設けられる防汚層を形成する成分、例えばパーフルオロアルキル基と加水分解性基とを有するケイ素化合物などを含む防汚性化合物が密着ないしは反応しやすい点でも好ましい。

一方、電離放射線硬化型ハードコート剤としては、例えば光重合性プレポリマー及び/又は光重合性モノマーと所望により光重合開始剤などを含むものを挙げることができる。ここで、電離放射線硬化型ハードコート剤とは、電磁波又は荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するもの、すなわち、紫外線又は電子線などを照射することにより、架橋、硬化するハードコート剤を指す。

この電離放射線硬化型ハードコート剤には、カチオン重合型とラジカル重合型があり、カチオン重合型においては、光重合性プレポリマーとして、エポキシ系樹脂やビニルエーテル系化合物などが用いられ、また光重合開始剤として、例えば芳香族スルホニウムイオン、芳香族オキソスルホニウムイオン、芳香族ヨードニウムイオンなどのオニウムと、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネートなどの陰イオンとからなる化合物が用いられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0012]

一方、ラジカル重合型においては、光重合性プレポリマーとして、不飽和ポリエスエル系やアクリレート系などが用いられるが、これらの中でアクリレート系が好ましい。アクリレート系プレポリマーとしては、例えばポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリオールアクリレート系などが挙げられる。ここで、ポリエステルアクリレート系プレポリマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。エポキシアクリレート系プレポリマーは、例えば

、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ)アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。ウレタンアクリレート系プレポリマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。さらに、ポリオールアクリレート系プレポリマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。これらの光重合性プレポリマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、光重合性モノマーとしては、各種の多官能(メタ)アクリレートの中から、適宜選択することができる。さらに、反応性希釈剤として、各種の単官能(メタ)アクリレートを用いることができる。

また、このラジカル重合型において、所望により用いられる光重合開始剤としては、例えばベンゾイン系、アセトフェノン系、フェニルケトン系、ベンゾフェノン系、アントラキノン系、チオキサントン系、ケタール系などが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、電離放射線として、電子線を用いる場合には、この光重合開始剤を添加する必要はない。

[0013]

また、この電離放射線硬化型ハードコート剤には、前記の熱硬化型ハードコート剤と同様に、所望により、ハードコート層の屈折率の調節、曲げ弾性率の向上、体積収縮率の安定化、耐熱性などの向上を図る目的で、例えばシリカ、アルミナ、水和アルミナなどの各種フィラーを添加してもよい。さらに、各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤なども添加することができる。

前記の熱硬化型や電離放射線硬化型ハードコート剤の調製には、必要に応じて 適当な有機溶剤を用いることができる。この際用いる溶剤としては、例えばヘキ サン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンな どの芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素、 メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール、アセト ン、メチルエチルケトン、2 ーペンタノン、イソホロンなどのケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、エチルセロソルブなどのセロソルブ系溶剤などが挙げられる。

このようにして調製されたハードコート剤の濃度、粘度としては、コーティング可能な濃度、粘度であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。

本発明においては、ハードコート剤として、硬化反応性などのハードコート層形成性などの点から電離放射線硬化型が好ましく、特に、硬化反応性、表面硬度、作業性などを考慮すると、紫外線硬化型のアクリル系ラジカル重合性ハードコート剤が好適である。

本発明においては、熱可塑性フィルム上に前記ハードコート剤を従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、コーティングして塗膜を形成させ、乾燥後、熱硬化型ハードコート剤を用いる場合には、加熱して該塗膜を硬化させることにより、また電離放射線硬化型ハードコート剤を用いる場合には、電離放射線を照射して該塗膜を硬化させることにより、ハードコート層を形成させる。

[0014]

上記電離放射線としては、例えば紫外線や電子線などが用いられる。上記紫外線は、高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ、キセノンランプなどで得られ、照射量は、通常 $50\sim500\,\mathrm{m}\,\mathrm{J/c\,m^2}$ 程度である。一方電子線は、電子線加速器などによって得られ、照射量は、通常 $100\sim350\,\mathrm{k}\,\mathrm{V}$ 程度である。

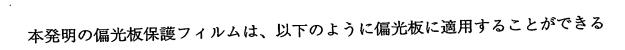
このようにして形成されたハードコート層の厚さは $0.5\sim30\mu$ mの範囲が好ましい。この厚さが 0.5μ m未満では偏光板保護フィルムの表面硬度が不十分となり、耐擦傷性が十分に発揮されないおそれがあり、 30μ mを超えると硬化収縮率や熱湿収縮率が大きくなって、偏光板保護フィルムにカールが発生しやすくなったり、クラックが発生することがある上、生産面でも不利となる。したがって、該ハードコート層のより好ましい厚さは $1\sim20\mu$ mであり、特に $2\sim15\mu$ mの範囲が好ましい。

また、このハードコート層の平均表面粗さは、 $0.5\,\mu$ m以下であることが好ましい。この平均表面粗さが $0.5\,\mu$ mを超えると、膜厚の均一な反射防止層が形成されにくく、本発明の目的が達成されない場合がある。好ましい平均表面粗さは $0.3\,\mu$ m以下であり、特に $0.1\,\mu$ m以下が好ましい。

本発明の偏光板保護フィルムにおいては、必要に応じ、防汚層を前記反射防止層上に設けることができる。この防汚層は、偏光板表面に撥水性、撥油性、耐汗性、防汚性などを付与するために設けられる層である。前記防汚層を形成する材料としては、付与する撥水性や撥油性の程度に応じて各種有機化合物の中から、適宜選択することができるが、特に、高い撥水性と撥油性とを示す好ましい形成材料として、フッ素含有有機化合物を挙げることができる。このうち、撥水性を示すものとしては、例えば、フルオロカーボンやパーフルオロシラン、又はこれらの高分子化合物等を挙げることができる。また、指紋拭き取り性等の向上のためには、メチル基等の撥油性基を有する高分子化合物が好適である。この防汚層の膜厚は目的に応じ選択されるが、通常1~50 nm、好ましく3~35 nmである。また、形成方法としては、その形成材料に応じて真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、プラズマ重合法等の真空成膜プロセスや、マイクログラビア法、スクリーンコート法、ディップコート法等のウエットプロセスの各種コーティング法を用いることができる。

[0015]

また、本発明の偏光板保護フィルムにおいては、熱可塑性フィルムの反射防止層を有する方の面側の最表面の電気抵抗値は、帯電防止性の観点から、 1×10 $9\Omega/\square$ 以下が好ましい。この表面の電気抵抗値が $1\times10^9\Omega/\square$ を超えると帯電防止効果が十分に発揮されず、静電気により空気中の塵埃などが付着するおそれが生じる。より好ましい電気抵抗値は $1\times10^8\Omega/\square$ 以下であり、特に $1\times10^7\Omega/\square$ 以下が好ましい。偏光板保護フィルムの表面の電気抵抗値が、前記の範囲になるように、防汚層を適宜選択してもよいし、さらに最上層に、必要に応じ帯電防止層を設けてもよい。フィルム表面の電気抵抗値を上記範囲にすることにより、フィルム表面への空気中のほこりの吸着を防止したり、静電気放電による電子部品の破損や誤作動を防止したりすることができる。



液晶表示装置における偏光板は、液晶セルの出射側に設けられるが、通常入射側にも設けられている。この偏光板は、一般にポリビニルアルコールからなる基材フィルムにヨウ素や有機染料などの二色性材料を染色又は吸着させたのち、一方向に延伸配向させて偏光フィルムを作製し、この両面にトリアセチルセルロース(TAC)などの保護フィルムを貼り合わせることにより、製造されている。本発明の偏光板保護フィルムを前記偏光板の反射防止性保護フィルムとして用いる場合には、片面に設けられた反射防止層を有する偏光板保護フィルムを、該反射防止層が表面側になるように、偏光板の出射側保護フィルム上に貼り合わせてもよいし、あるいは、偏光板の出射側保護フィルムの代わりに、反射防止層が設けられた偏光板保護フィルムを、該反射防止層が表面側になるように用いてもよい。

[0016]

【実施例】

0

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの 例によってなんら限定されるものではない。

なお、熱可塑性フィルムの光弾性係数及び飽和吸水率は、下記の方法に従って 測定した。

(1) 光弾性係数

熱可塑性フィルムに $50\sim150$ gの範囲で荷重を加えながら、フィルム面内のレターデーションをレターデーション測定装置 [王子計測機器社製、「KOBRA-21ADH」] を用いて測定し、これをフィルムの厚みで割って複屈折値 Δ nを求める。荷重を変えながら Δ nを求め、荷重 $-\Delta$ n曲線を作成し、その傾きを光弾性係数とした。

(2) 飽和吸水率

ASTM D570に従い、23℃で1週間浸漬して増加重量を測定することにより求めた。

また、各例で得られた偏光板保護フィルムの諸特性は、下記の方法により求め



た。

(3) 揮発性成分の含有量

ガスクロマトグラフィーにより、分子量200以下の成分を分析し、その合計量として計算した。

(4) 波長550nmでの反射率

面積100cm²フィルム面内のランダムな場所10点で、分光光度計 [日本分光社製、紫外可視分光光度計「V-570」]を用いて波長550nmでの反射率を求め、10点の平均値を反射率とした。

(5)標準偏差

面積 100 cm^2 のフィルム面内でランダムに選択した 10点において、分光光度計 [日本分光社製、紫外可視分光光度計 [V-570]] を用いて、波長 λ における反射率 \mathbb{R} (λ) を、波長 $380 \sim 780 \text{ nm}$ の領域で 1 nmずつ増やして測定し、関係式 (1) よりそれぞれの Sを求めた。そして、これらの 10点の Sの値から、標準偏差を算出した。

(6) 密着性

密着性の評価は、いわゆる碁盤目剥離試験法により行った。すなわち、防汚層の上からカッターにより1mm間隔で縦横互いに直角に交わる各11本の切れ目を入れ、1mm四方の碁盤目を100目作り、セロハン粘着テープ [積水化学社製]を貼り、粘着テープを表面に対して垂直方向に引っ張って剥がす試験により、100目中の剥離しなかった目の数で表した。

(7) 表面抵抗值

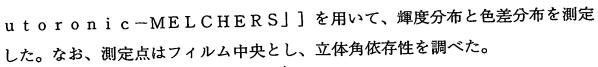
二重リングプローブ [三菱化学社製抵抗率計「ハイレスタUPMCP-HT450型」] により、表面抵抗を測定した。

(8) 平均表面粗さ

超深度形状測定顕微鏡「VK-850」 [キーエンス社製] により、平均表面 粗さを測定した。

(9) 輝度分布、色差分布、輝度

市販の液晶ディスプレイの偏光板保護フィルムを剥がし、そこに各AR保護フィルムを実装した液晶ディスプレイについて、コノスコープ [GmbH社製「A



輝度分布と色差分布は、下記の判定基準で評価した。

○:輝度分布と色差分布がディスプレイ中央から対称に分布している場合。

△:輝度分布と色差分布に少しの歪みが見られる。

×:輝度分布と色差分布が歪んでいる。

なお、輝度は、ディスプレイ中央の法線方向の値として求めた。

[0017]

製造例1

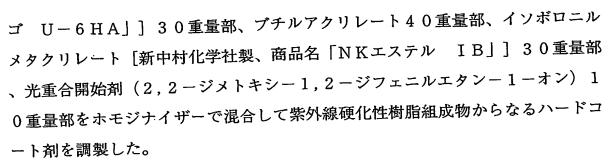
このノルボルネン系重合体からなるフィルム(以下、フィルムAと称す。)の 光弾性係数は 6.3×10^{-12} Pa $^{-1}$ 、飽和吸水率は0.01重量%、揮発成分の 含有量は0.01重量%未満であった。

製造例2 プライマー溶液の調製

無水マレイン酸変性スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 [旭化成工業社製、タフテックM1913、メルトインデックス値は200℃、49N荷重で4.0g/10分、スチレンブロック含量30重量%、水素添加率80%以上、無水マレイン酸付加量2%]2重量部を、キシレン8重量部とメチルイソブチルケトン40重量部の混合溶媒に溶解し、孔径1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製のフィルターでろ過して、完全な溶液のみをプライマー溶液として調製した。

製造例3 ハードコート剤の調製

6 官能ウレタンアクリレートオリゴマー [新中村化学社製、商品名「NKオリ



[0018]

実施例1

製造例 1 で得られた長尺のフィルム A の片面に常法に従ってコロナ放電処理を施したのち、その上に、製造例 2 で得られたプライマー溶液を、乾燥後のプライマー層の膜厚が $0.5~\mu$ mになるように、ダイコーターを用いて塗布し、 $8.0~\mathrm{C}$ の乾燥炉中で 5 分間乾燥させて、プライマー層を設けた。

次いで、上記プライマー層の上に、製造例3で得られたハードコート剤を硬化後のハードコート層の膜厚が $5\,\mu$ mになるように、ダイコーターを用いて連続的に塗布した。次いで、 $8\,0\,C$ で $5\,分$ 間乾燥させた後、紫外線照射(積算光量 $3\,2\,0\,m$ J $/\,c\,m^2$)を行い、ハードコート剤を硬化させ、ハードコート層を連続的に形成し、ロール状に巻き取った。硬化後のハードコート層の膜厚は $5\,\mu$ m、平均表面粗さは $0.2\,\mu$ mであった。

次に、前記のハードコート層付フィルムAのハードコート層上に、連続スパッタリングにより、到達真空度 1×10^{-5} Pa、成膜中の真空度 0.3 Pa、巻き取り速度 2 m/min、成膜ドラム表面温度 80 Cの条件にて、ハードコート層側から順に、ITO層 15 nm、SiO2層 35 nm、ITO層 134 nm及びSiO2層 93 nmを積層して、反射防止層を成膜した。

さらに、反射防止層における最上層のSiO2層上に、防汚層として、フッ素系表面防汚コーティング剤 [ダイキン工業社製、商品名「オプツールDSX]]をパーフルオロヘキサンで 0.1 重量%に希釈してなる塗布液を、ディップコート法により塗布した。塗布後、60℃で1分間加熱乾燥処理し、厚さ5nmの防汚層を形成して巻き取り、長尺の偏光板保護フィルム1を得た。この偏光板保護フィルム1を得た。この偏光板保護フィルム1の諸特性を第1表に示す。そして、この偏光板保護フィルム1を用いて行った評価結果を第2表に示す。



比較例1

実施例 1 において、フィルム A の代わりに、厚さ 4 0 μ mのトリアセチルセルロース(TAC)フィルム [コニカ社製、商品名「KC 4 UX 2 M] 、 T g = 1 2 0 $\mathbb C$ 、光弾性係数 = 3 2 . 4 \times 1 0 - 12 P a - 1 、飽和吸水率 = 4 . 5 重量%、揮発性成分の含有量 = 6 . 0 重量%] を用い、かつスパッタリングにおいて、成膜ドラム表面温度を 1 0 $\mathbb C$ に変更した以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、長尺の偏光板保護フィルム 2 を得た。この偏光板保護フィルム 2 の諸特性を第 1 表に示す。そして、この偏光板保護フィルム 2 を用いて行った評価結果を第 2 表に示す。そして、この偏光板保護フィルム 2 を用いて行った評価結果を第 2 表に示す。

比較例2

実施例1において、フィルムAの代わりに、厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム [東レ社製、商品名「ルミラーT60 μ 38]、Tg=69 $\mathbb C$ 、光弾性係数= 50×10^{-12} Pa-1、飽和吸水率=0.8重量%、揮発成分の含有量=0.9重量%]を用い、かつスパッタリングにおいて、成膜ドラム表面温度を $10\mathbb C$ に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、長尺の偏光板保護フィルム3を得た。この偏光板保護フィルム3の諸特性を第1表に示す。そして、この偏光板保護フィルム3を用いて行った評価結果を第2表に示す。

[0020]



第1表				
		実施例1	比較例 1	比較例2
		N. C. C.	川中田五十二十二	ポニエチレンアレ
	熱可塑性樹脂	ノルボルネン米ー=全体	トリアセナルとか	フタレート
	(шガ) 名画	40	4 0	38
	ガラス転移温度T g (°C)	135	120	6 9
基材フィルム	光離生係数(×10-12Pa-1)	6.3	32.4	5.0
	飽和吸水率(重量%)	0.01	4.5	0.8
	揮発性成分の含有量(重量%)	0.01>	0.9	6.0
	にかに位強フィルト	1	2	က
	ABJCAX DAGA / 1/7 1		ر د د	0.5
	被長550mでの反射率(%)	D 4.	2	
偏光板保護フィ	標準偏差	0.20	0.65	0.50
ルムの特性	一种压挤(0/厂)	3×108	4×108	4×108
	以西部分(二)	0.35	0.65	0.55
	+ 234X HWDC (/2111)			

[0021]

【表2】

第2表

1	2	3
100/100	20/100	100/100
300	220	250
0	×	Δ
0	×	Δ
		300

[0022]

(注)

- 1)標準偏差は、前記の偏光板保護フィルムの諸特性の測定における(5)に記載の方法に従って算出した値である。
- 2) 輝度は、ディスプレイ中央の法線方向の値である。
- 3) 輝度分布、色差分布は、ディスプレイの中央からの立体角分布を示す。

第1表及び第2表から以下のことがわかる。本発明の偏光板保護フィルムは、 実施例1に示すように、波長550nmにおける反射率が0.5%以下で、かつ 関係式(1)に従って算出されるSの値の標準偏差が0.3以下であるので、密 着性が良好で、かつ輝度分布及び色差分布も良好である。一方、熱可塑性フィル ムの光弾性係数、飽和吸水率が本発明の範囲からはずれている比較例の偏光板保 護フィルムは、反射率が0.5%以下であるが、前記標準偏差が大きくなってい る。そのため、この偏光板保護フィルムは、密着性、輝度分布及び色差分布に劣 る。

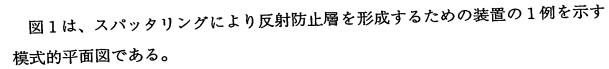
[0023]

【発明の効果】

本発明によれば、フィルム面内で均質な分光反射率を有し、液晶表示装置など の表示装置の視認側表面に設けた場合、輝度分布や色差分布のばらつきを抑制し 得る反射防止機能を備えた偏光板保護フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【符号の説明】

- 1 送り出しロール
- 2 被蒸着フィルム
- 3 a、3 b、3 c、3 d ガイドロール
- 4 成膜ドラム
- 5-1、5-2 蒸着物質
- 6-1、6-2 成膜カソード
- 7 巻取りロール
- 8 真空ポンプ
- 9 スパッタリング装置

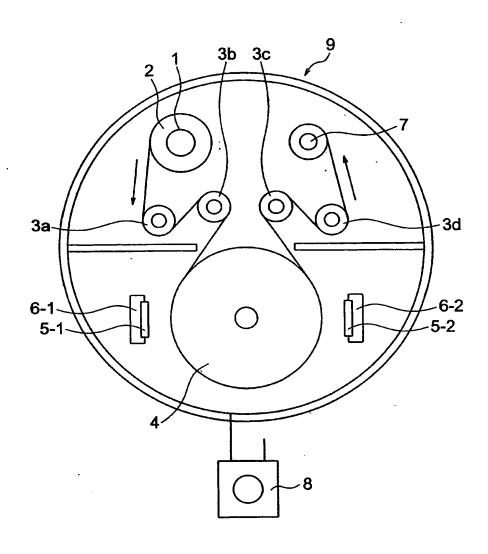
1/E



【書類名】

図面

【図1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

フィルム面内で均質な分光反射率を有し、液晶表示装置などの表示装置の視認 側表面に設けた場合、輝度分布や色差分布のばらつきを抑制し得る反射防止機能 を備えた偏光板保護フィルムを提供する。

【解決手段】

光弾性係数 9.0×10^{-12} P a^{-1} 以下、飽和吸水率 0.05 重量%未満の熱可塑性フィルムの少なくとも片面に、高屈折率層と低屈折率層を交互に積層させた波長 5.50 n mでの反射率が 0.5 %以下の反射防止層を有し、かつ面積 1.00 c m 2 のフィルム面内でランダムに選択した 1.0 点において、波長 λ における反射率 $R(\lambda)$ を求め、波長 $3.80 \sim 7.80$ n m の領域で関係式(1)

【数1】

$$S = \sum_{\lambda=380}^{780} \Delta \lambda \cdot R(\lambda) \cdots (1)$$

(なお、関係式(1)は、波長 λ を380nmから780nmまで1nmずつ増やしたときの波長 λ における反射率R(λ)と反射率の測定波長間隔 Δ λ (=1nm)との積の総和である。)

に従って算出されるSの値の標準偏差が0.3以下の偏光板保護フィルムである

【選択図】 なし



特願2003-096180

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月22日

里由] 新規登録

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社